Kondensationen mit Isophtalaldehyd und Terephtalaldehyd

und

Synthese des 2,7-Phenanthrolins

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Otto Schetty
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1940

Kondensationen mit Isophtalaldehyd und Terephtalaldehyd

und

Synthese des 2,7-Phenanthrolins

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Otto Schetty

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1940

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 9. Mai 1939.

Prof. Dr. *P. Ruggli*
Dekan.

Herrn *Otto Schetty* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 9. Mai 1939 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Kondensationen mit Isophtalaldehyd und Terephtalaldehyd und Synthese des 2,7-Phenanthrolins

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im organisch-chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIII, Fasciculus Quartus, 1940.

DEM ANDENKEN MEINER ELTERN

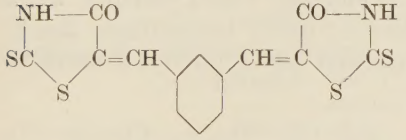
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0113

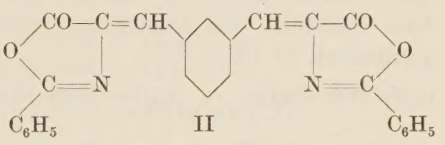
Kondensationen mit Isophtalaldehyd und Terephtalaldehyd.

Für Ringschlussversuche im Gebiet der mehrkernigen Heterocyclen wurden einige Kondensationsprodukte der genannten zweiwertigen Aldehyde dargestellt, die als solche oder nach erfolgter Aufspaltung von Seitenkernen eine verlängerte Seitenkette mit reaktionsfähigen Gruppen ergeben können. Sie sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

Isophtalaldehyd gibt mit Rhodanin das schon von *R. Andreasch*[1]) beschriebene Isophtalal-di-rhodanin (I). Die Aufspaltung solcher Körper ist am einfacheren Beispiel des Benzal-rhodanins von *Ch. Gränacher*[2]) erfolgreich zur Darstellung von Aryl-brenztraubensäure und ihren Derivaten verwendet worden; bei der vorliegenden doppelseitigen Verbindung nahm sie aber keinen einheitlichen Verlauf, wie im experimentellen Teil beschrieben wird.



I



II

Mit Hippursäure verbindet sich Isophtalaldehyd zum hellgelben, in Nadeln krystallisierenden Isophtalal-bis-(2-phenyl-5-oxazolon) (II). Bei der Spaltung dieser Verbindung durch Alkali lässt sich nur Benzoesäure fassen; die zu erwartende m-Phenylen-dibrenztraubensäure $m\text{-}C_6H_4(CH_2 \cdot CO \cdot COOH)_2$ scheint recht zersetzlich zu sein[3]) und liess sich nicht isolieren.

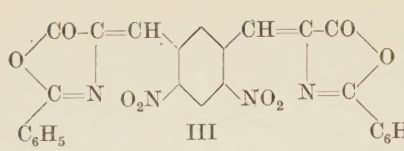
Unter ähnlichen Bedingungen, d. h. durch Kondensation in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid wurden auch die Kondensationsprodukte von 4,6-Dinitro-isophtalaldehyd sowie Terephtalaldehyd mit Hippursäure (III und IV) erhalten; ersteres ist braun, letzteres gelb-orange.

---

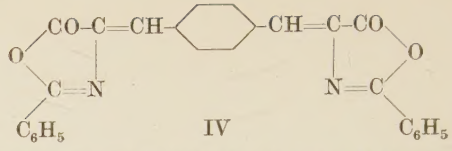
[1]) M. **38**, 133 (1917).

[2]) Helv. **3**, 152 (1920); **5**, 382, 610 (1922). Vgl. auch *P. L. Julian* und *B. M. Sturgis*, Am. Soc. **57**, 1126 (1935).

[3]) Vgl. *R. Hemmerlé*, Ann. chim. [9] **7**, 234, 238 (1917).

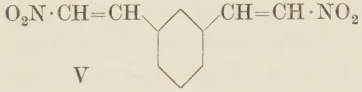


III

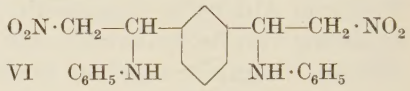


IV

Die beidseitige Kondensation von Isophtalaldehyd mit Nitromethan lässt sich mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd ausführen; viel besser verläuft sie aber mit primären Aminen[1]), insbesondere mit Benzylamin als Kondensationsmittel. Sie führt zum m-ω,ω'-Di-(nitro-vinyl)-benzol (V), das ein Additionsprodukt mit Anilin (VI) gibt.



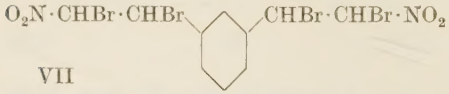
V



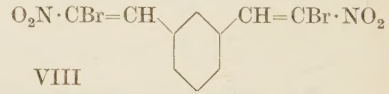
VI

Das Tetrabromid des Di-nitro-vinyl-benzols (VII) gibt bei Einwirkung von alkoholischem Kaliumacetat hellgelbe Nadeln von m-ω,ω'-Di-(nitro-brom-vinyl)-benzol (VIII), welches schliesslich durch Behandlung mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd und hierauf mit Eisessig und Salzsäure in das farblose krystallisierte m-Di-(ω-nitro-acetyl)-benzol (IX) übergeht. Seine Hydrierung mit *Raney*-Nickel führte unter Aufnahme von nur etwa 8 Wasserstoffatomen zu einem dunkelroten amorphen Körper.

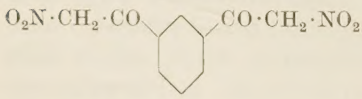
Isophtalaldehyd lässt sich bei Anwendung von Piperidin auch mit Phenyl-methyl-pyrazolon kondensieren; unter beidseitiger Reaktion entsteht das leuchtend rote Isophtalal-bis-(1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5) (X).



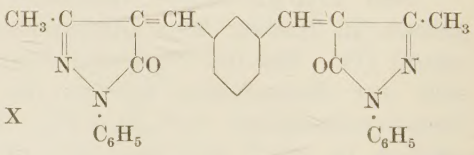
VII



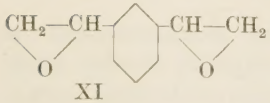
VIII



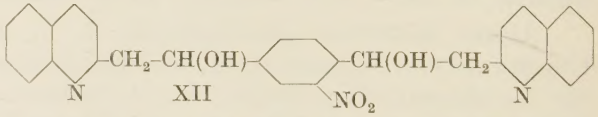
IX



X



XI



XII

Mit überschüssigem Diazo-methan könnte Isophtalaldehyd nach bisherigen Erfahrungen an einfacheren Beispielen in m-Diacetyl-benzol oder wahrscheinlicher in ein beidseitiges Äthylenoxyd (XI) übergehen. Das im Vakuum destillierbare Öl schied kein

[1]) *B. Priebs*, A. **225**, 320 (1884); *Th. Posner*, B. **31**, 656 (1898); *J. Thiele*, B. **32**, 1293 (1899); *J. Thiele* und *S. Haeckel*, A. **325**, 1 (1902); *E. Knoevenagel* und *L. Walter*, B. **37**, 4502 (1904); C. **1905** II. 179; *D. E. Worrall*, Am. Soc. **56**, 1556 (1934).

Diacetyl-benzol[1]) ab und gab keine Ketonreaktionen, dürfte also eher der erwähnten Äthylenoxyd-Formel entsprechen, doch war es auch durch wiederholte Fraktionierung von einer sauerstoffreicheren Verunreinigung nicht ganz zu trennen.

Erwähnt sei noch die Kondensation von Nitro-terephtalaldehyd mit Chinaldin, die bei Anwendung organischer Basen als Kondensationsmittel zu einer Aldol-artigen Additionsverbindung, dem Nitro-p-phenylen-di-(chinolyl-äthanol) (XII), führt.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Aufspaltung[2]) von Isophtalal-di-rhodanin und Hydrolyse. 20 g Isophtalal-di-rhodanin wurden mit einer Lösung von 22 g Natriumhydroxyd in 160 cm³ Wasser 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten tropfte man zu der braunroten Lösung unter Eiskühlung konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, wobei unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung ein weissgelber amorpher Niederschlag ausfiel, der nach Trocknen auf Ton den Zersp. 85° zeigte, aber nach seiner Analyse (zu wenig C und S) nicht auf die erwartete Phenylen-di-(thio-brenztraubensäure) stimmte.

Um die vermutlich schon eingetretene weitere Hydrolyse der Thiol- oder Thion-Gruppen wenigstens zu beendigen, wurden 5 g dieser amorphen Säure in 100 cm³ konz. Ammoniak[3]) 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei erneute Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat. Nach wiederholter Umfällung aus ammoniakalischer Lösung stieg der Zersp. auf 230°. Mit Eisen(III)-chlorid gab die alkoholische Lösung eine für Phenyl-brenztraubensäuren charakteristische dunkelgrüne Färbung[3]), die mit Ammoniak nach Rotbraun umschlägt. Die Substanz war in warmem Alkohol schwerlöslich, in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig unlöslich. Sie enthielt immer noch Schwefel; das Ergebnis ihrer Analyse ist am ehesten mit der Formel einer m-Phenylen-brenztraubensäure-thiobrenztraubensäure

$$m\text{-}HOOC\cdot CS\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$$

in annähernden Einklang zu bringen.

$C_{12}H_{10}O_5S$ Ber. C 54,14 H 3,75 S 12,03%
Gef. „ 52,07 „ 4,49 „ 14,46%

Isophtalal-bis-(2-phenyl-5-oxazolon) (II).

7,4 g Isophtal-aldehyd (1 Mol), 9,2 g wasserfreies Natriumacetat (2 Mol), 20 g Hippursäure (2 Mol) und 34 g Essigsäure-anhydrid werden auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt eine milde Reaktion ein, die durch gelinde Kühlung gemässigt wird, so dass die Innentemperatur nicht über 100° steigt. Nach 10 Minuten Erwärmen wird der Kolbeninhalt gelb und fest. Unter gelegentlichem Umrühren erwärmt man weitere 45 Minuten und lässt erkalten. Nachdem man die Substanz mit Alkohol und mehrmals mit Wasser ausgekocht hat, trocknet man auf Ton und erhält durch Umkrystallisieren aus Essigester hellgelbe Nadeln vom Smp. 247°.

5,848 mg Subst. gaben 15,895 mg CO_2 und 2,160 mg H_2O
6,565 mg Subst. gaben 0,387 cm³ N_2 (21°, 731 mm)
$C_{26}H_{16}O_4N_2$ Ber. C 74,28 H 3,81 N 6,66%
Gef. „ 74,13 „ 4,13 „ 6,58%

[1]) m-Diacetyl-benzol hat den Smp. 32°; *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **19**, 972 (1936).
[2]) Über den Verlauf solcher Aufspaltungen vgl. *Ch. Gränacher*, Helv. **5**, 616 (1922).
[3]) Vgl. *Ch. Gränacher*, Helv. **5**, 619 (1922).

Die Substanz ist in Anisol, Benzol, Dioxan und Xylol gut löslich, in Essigester mittelmässig und in Aceton oder Alkohol schwerlöslich.

Aufspaltungsversuche. In Anlehnung an die Vorschrift von *E. Erlenmeyer* jun.[1]) wurden 8 g Kondensationsprodukt mit einer Lösung von 4,6 g Natriumhydroxyd in 30 cm³ Wasser zum Sieden erwärmt, wobei das gebildete Ammoniak durch einen schwachen Luftstrom abgesaugt wurde. Nach 50 Minuten war ein fester hellgelber Körper entstanden, der neben Natriumbenzoat offenbar das Natriumsalz der m-Phenylen-di-brenztraubensäure enthielt. Aus der konz. Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure die Benzoesäure ausgefällt; aus dem Filtrat konnte die m-Phenylen-di-brenztraubensäure aber nicht gewonnen werden, da sie sich beim Einengen unter Violettfärbung und Geruch nach Isophtalaldehyd zersetzte. Vor der Zersetzung gab die Lösung mit Eisen(III)-chlorid die bereits erwähnte Farbenreaktion der Phenyl-brenztraubensäuren. Mit Phenylhydrazin entstanden nur harzige Produkte.

4,6-Dinitro-isophtalal-bis-(2-phenyl-5-oxazolon) (III).

5 g Dinitro-isophtalaldehyd[2]) (1 Mol), 8 g Hippursäure (2 Mol), 3,6 g wasserfreies Natriumacetat und 13,5 g Essigsäure-anhydrid werden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach kurzem Erwärmen tritt unter Aufschäumen eine mässige Reaktion ein, wobei die Innentemperatur auf 130° steigt[3]) und die Farbe dunkelrotbraun wird. Man erwärmt noch 1 Stunde unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbad und lässt erkalten, worauf der Brei einmal kurz mit Alkohol und mehrmals mit Wasser ausgekocht wird. Nach dem Trocknen auf Ton beträgt die Ausbeute 8—9 g. Nach Umkrystallisieren aus Anisol zeigen die braunen Krystalle den Smp. 266°. Sie sind in Dioxan leicht löslich, in Alkohol, Anisol, Essigester und Eisessig mässig löslich, in Äther unlöslich.

5,500 mg Subst. gaben 12,395 mg CO_2 und 1,570 mg H_2O
4,889 mg Subst. gaben 0,467 cm³ N_2 (20,5°, 737 mm)
$C_{26}H_{14}O_8N_4$ Ber. C 61,18 H 2,75 N 10,98%
Gef. „ 61,46 „ 3,19 „ 10,77%

Terephtalal-bis-(2-phenyl-5-oxazolon) (IV).

1,85 g Terephtalaldehyd[4]) (1 Mol), 5 g Hippursäure (2 Mol), 2,3 g wasserfreies Natriumacetat und 8,5 g Essigsäure-anhydrid wurden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich der weisse Brei allmählich gelborange färbte. Man erwärmte unter zeitweiligem Umrühren noch eine halbe Stunde weiter und kochte hierauf das Kondensationsprodukt zweimal mit Alkohol und dreimal mit Wasser aus. Nach Trocknen auf Ton betrug die Ausbeute 5,6 g oder 97% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus viel Essigester erhielt man prächtige gelborange Krystallflitter vom Smp. 271°. Sie sind in

[1]) A. **271**, 165 (1892).

[2]) *W. Borsche*, B. **56**, 2357 (1923); *P. Ruggli* und *P. Hindermann*, Helv. **20**, 272 (1937).

[3]) Auch hier ist gelinde Kühlung empfehlenswert.

[4]) Tetrabrom-m-xylol nach *R. Deluchat*, Ann. chim. [11] **1**, 181 (1934); Verseifung zum Aldehyd nach *A. Weissberger* und *H. Bach*, B. **65**, 28 (1932).

Chloroform mässig, in Essigester und Eisessig schwer und in Alkohol sehr schwer löslich.

4,952 mg Subst. gaben 13,470 mg CO_2 und 1,710 mg H_2O
5,404 mg Subst. gaben 0,313 cm³ N_2 (24°, 747 mm)
$C_{26}H_{16}O_4N_2$ Ber. C 74,28 H 3,81 N 6,66%
Gef. „ 74,18 „ 3,86 „ 6,54%

Isophtalaldehyd und Nitromethan; m-ω,ω'-Di-(nitro-vinyl)-benzol (V).

Die Kondensation wurde zunächst in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Natronlauge[1]) ausgeführt und ergab 7% Ausbeute, während die analoge Reaktion mit Benzaldehyd 70% ergibt; vielleicht beruht dies darauf, dass die beim ω-Nitro-styrol von verschiedenen Autoren[2]) beschriebene Polymerisationstendenz bei zweiwertigen Verbindungen stärker in Erscheinung tritt. Mit Methylamin und besonders mit Benzylamin als Kondensationsmittel erhöhte sich die Ausbeute bedeutend, während p-Toluidin, Piperidin, Anilin, Triäthylamin und Pyridin praktisch wirkungslos waren. Einzelheiten darüber finden sich in der Dissertation *O. Schetty* (Basel 1940); wir geben hier nur die am besten bewährte Vorschrift wieder.

2,68 g Isophtalaldehyd (1 Mol), 3,3 cm³ Nitromethan (3 Mol) und 0,16 cm³ Benzylamin (0,08 Mol) wurden in einem Reagenzglas eingeschmolzen und 3 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wurde die Krystallmasse auf Ton zerdrückt und ergab 2,70 g vom Smp. 191—200°. Durch Umkrystallisieren aus Aceton unter Zusatz von Tierkohle erhielt man 1,55 g (35%) reines m-ω,ω'-Di-(nitro-vinyl)-benzol vom Smp. 203°.

4,228 mg Subst. gaben 8,480 mg CO_2 und 1,480 mg H_2O
4,313 mg Subst. gaben 0,488 cm³ N_2 (20°, 729 mm)
$C_{10}H_8O_4N_2$ Ber. C 54,55 H 3,64 N 12,72%
Gef. „ 54,70 „ 3,91 „ 12,64%

Versuche zur Nitrierung im Kern, die bei −5° bis +15° ausgeführt wurden, gaben unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

Additionsprodukt mit 2 Mol Anilin (VI). 3,7 g des Nitrokörpers (V) wurden mit 3,2 g frisch destilliertem Anilin in einem Reagenzglas verrührt, wobei sich der zunächst entstehende Brei verflüssigte und die Temperatur auf 32° stieg. Nach 5 Minuten entstand eine hellgelbe Masse (6,8 g), die aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert wurde. Blassgelbe Krystalle vom Smp. 127°, in Äther und Petroläther unlöslich, in den meisten andern Lösungsmitteln gut löslich. Durch Erwärmen mit Nitrobenzol auf 100° wird die Verbindung wieder gespalten.

5,944 mg Subst. gaben 0,729 cm³ N_2 (21°, 735 mm)
$C_{22}H_{22}O_4N_4$ Ber. N 13,79 Gef. N 13,77%

Tetrabromid des m-ω,ω'-Di-(nitro-vinyl)-benzols (VII).

1 g Nitrokörper (1 Mol), 70 cm³ Chloroform und 0,50 cm³ Brom[3]) (1 Mol) wurden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Nach

[1]) *D. E. Worrall*, Organic Syntheses **9**, 66 (1929).
[2]) *Blyth* und *A. W. Hofmann*, A. **53**, 316 (1845); *B. Priebs*, A. **225**, 339 (1884) und *D. E. Worrall*, Am. Soc. **49**, 1600 (1927).
[3]) Vgl. die einseitige Reaktion bei *J. Thiele* und *S. Haeckel*, A. **325**, 8 (1902); *B. Priebs*, A. **225**, 341 (1884).

einer halben Stunde war die Substanz gelöst, worauf man erneut 1 g Nitrokörper und 0,50 cm³ Brom zugab. Dies wurde in halbstündigem Abstand noch zweimal wiederholt, so dass im ganzen 4 g Substanz bromiert wurden. Nach dem letzten Zusatz wurde noch 1 Stunde gekocht, das Chloroform bis auf 15 cm³ abdestilliert und der Rest in einer Schale eingeengt. Der dunkelorange Syrup erstarrte beim Reiben zu einer orangegelben Masse, die nach Trocknen auf Ton 9,8 g wog (100%).

Nach Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther und Erwärmen mit Tierkohle wurden farblose Krystalle vom Smp. 147° erhalten. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Petroläther gut löslich.

5,330 mg Subst. gaben 4,430 mg CO_2 und 0,820 mg H_2O
19,210 mg Subst. gaben 26,835 mg AgBr

$C_{10}H_8O_4N_2Br_4$ Ber. C 22,22 H 1,48 Br 59,26%
Gef. „ 22,66 „ 1,72 „ 59,44%

m-ω,ω'-Di-(nitro-brom-vinyl)-benzol (VIII).

4 g Tetrabromid wurden warm in 40 cm³ 95-proz. Alkohol gelöst und auf 5° abgekühlt. Dazu gab man eine gleichfalls gekühlte Lösung von 6 g Kaliumacetat in 40 cm³ Alkohol, worauf sich beim Rühren in wenigen Sekunden ein voluminöser hellgelber Niederschlag abschied, der nach Absaugen und Trocknen auf Ton 2,3 g wog (68%). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Essigester erhielt man hellgelbe Nadeln vom Smp. 153°, die in den meisten Lösungsmitteln gut löslich sind.

5,163 mg Subst. gaben 6,055 mg CO_2 und 0,770 mg H_2O
5,984 mg Subst. gaben 0,381 cm³ N_2 (20°, 735 mm)
18,299 mg Subst. gaben 17,960 mg AgBr

$C_{10}H_6O_4N_2Br_2$ Ber. C 31,75 H 1,59 N 7,40 Br 42,32%
Gef. „ 31,98 „ 1,67 „ 7,17 „ 41,77%

m-Di-(ω-nitro-acetyl)-benzol (IX).

1,9 g Di-(nitro-brom-vinyl)-benzol, das bis zur Reinheit umkrystallisiert sein muss, werden in 15 Minuten in kleinen Portionen zu 28 cm³ einer am Rückfluss kochenden 20-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Methylalkohol unter Umschwenken zugegeben. Hierbei löst sich die Substanz unter Gelbfärbung, dann trübt sich die Lösung und es bildet sich ein hellgelber Brei oder Teig, in welchem jeder neue Zusatz vom Bromkörper eine rasch vorübergehende Rotfärbung hervorruft. Schliesslich erhitzt man im offenen Kölbchen auf dem *Babo*-Trichter unter Rühren mit dem Thermometer, bis die Innentemperatur 100° erreicht. Darauf gibt man Eis und Wasser (etwa 10 cm³) hinzu und giesst die klare, schwachgelbe Lösung unter Rühren in 150 cm³ eisgekühlte verdünnte Salzsäure. Die milchige Trübung scheidet sich allmählich als weissliche klebrige

Masse ab. Sie wird nach mehrstündigem Stehen durch Dekantieren gewonnen (2 g) und stellt wahrscheinlich das Dimethyl-acetal des m-ω, ω'-Di-(nitro-acetyl)-benzols dar. Die Substanz wird mit 10 cm^3 Eisessig und 4 Tropfen konz. Salzsäure nach vorsichtigem Erwärmen auf dem Drahtnetz kurz gekocht, worauf sich aus der Lösung farblose Nadeln abscheiden, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 160° schmelzen.

Durch Ausäthern der ursprünglichen, vom klebrigen Rohprodukt abdekantierten Flüssigkeit und entsprechende Weiterbehandlung erhält man einen weitern Anteil, so dass die Gesamtausbeute 1,05 g (83 %) betrug. (Ausgehend von 2,68 g Isophtalaldehyd lassen sich 1,25 g dieser Substanz darstellen.)

4,337 mg Subst. gaben 7,625 mg CO_2 und 1,280 mg H_2O
6,279 mg Subst. gaben 0,590 cm^3 N_2 (19°, 755 mm)
$C_{10}H_8O_6N_2$ Ber. C 47,62 H 3,17 N 11,11%
Gef. „ 47,95 „ 3,30 „ 10,91%

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln ausser Äther und Petroläther gut löslich.

Isophtalal-bis-(1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5) (X).

1,34 g Isophtalaldehyd (1 Mol) wird mit 3,48 g Phenyl-methyl-pyrazolon (2 Mol) unter Zerreiben vermischt und mit 3 Tropfen Piperidin im Glycerinbad unter zeitweiligem Umrühren auf eine Innentemperatur von 110—120° erwärmt, wobei sich die Masse unter Aufblähen dunkelrot färbt. Nachdem die genannte Temperatur 10 Minuten lang eingehalten wurde, versetzt man noch warm mit 20 cm^3 Eisessig und saugt heiss von einem geringen ungelösten Rückstand ab, worauf sich aus dem Filtrat beim Erkalten rote Nadeln abscheiden. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther erhält man leuchtend rote Krystalle vom Smp. 220°, die in Petroläther und Ligroin sehr schwer, in Alkohol und Essigester schwer löslich, in Dioxan, Eisessig und Chloroform gut löslich sind.

3,614 mg Subst. gaben 10,010 mg CO_2 und 1,635 mg H_2O
6,210 mg Subst. gaben 0,691 cm^3 N_2 (18,5°, 738 mm)
$C_{28}H_{22}O_2N_4$ Ber. C 75,34 H 4,93 N 12,56%
Gef. „ 75,54 „ 5,06 „ 12,63%

Isophtalaldehyd und Diazomethan.

Zu einer aus 25 g Nitroso-methyl-urethan dargestellten ätherischen Lösung von Diazomethan gab man portionsweise 3 g Isophtalaldehyd, worauf eine langsame Stickstoffentwicklung begann. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank hinterliess die Lösung beim Verdunsten in einem dunkeln Raum ein hellgelbes Öl, dessen Hauptfraktion nach der dritten Destillation im Vakuum bei 154° und 12 mm als wasserklares Öl überging.

$C_{10}H_{10}O_2$ Ber. C 74,07 H 6,17%
Gef. „ 71,59; 71,37 „ 6,46; 6,38%

Nitro-terephtalaldehyd und Chinaldin (XII).

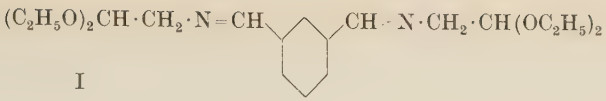
1,8 g Nitro-terephtalaldehyd[1]) (1 Mol), 2,8 cm³ frischdestilliertes Chinaldin (2 Mol), 3 cm³ absoluter Alkohol und 4 Tropfen Benzylamin wurden unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 6½ Stunden Kochen liess man über Nacht stehen, wobei die Masse zu einem gelben Krystallkuchen erstarrte. Durch Verreiben mit Äther wurden Verunreinigungen und etwas Ausgangsmaterial entfernt. Der Rest (2,6 g) war durch blosses Umkrystallisieren nicht rein zu erhalten, so dass man die Base in kochendem Amylalkohol löste und noch warm (80—90°) vorsichtig mit 70-proz. Perchlorsäure fällte. Die abgesaugten gelborangen Flocken wurden in kochendem Wasser gelöst, filtriert, und unter Rühren mit überschüssiger 10-proz. Natronlauge versetzt. Die weissgelbe freie Base wog nach Trocknen auf Ton 2,15 g oder 46% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle wurden weissgelbe, bei 172° schmelzende Nadeln erhalten. Die Base ist in Äther schwer löslich, in Alkohol und Essigester mässig und in Amylalkohol, Chloroform oder Dioxan gut löslich.

5,000 mg Subst. gaben 13,305 mg CO_2 und 2,220 mg H_2O
5,039 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N_2 (20°, 739 mm)
$C_{28}H_{23}O_4N_3$ Ber. C 72,25 H 4,94 N 9,03%
Gef. „ 72,57 „ 4,96 „ 8,81%

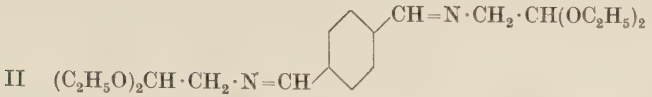
Synthese des 2,7-Phenanthrolins.

Die angularen Benzo-dipyridine oder Phenanthroline sind vorwiegend durch Anwendung der *Skraup*'schen Chinolinsynthese auf Diamine der Benzolreihe erhalten worden; sie können als Pyridinochinoline betrachtet werden. In dem Bestreben, auch Isochinolinartige Phenanthroline wie das 2,7-Phenanthrolin (V) darzustellen, haben wir in Erweiterung der Isochinolinsynthese von *C. Pomeranz*[2]) zweiwertige Aldehyde mit Amino-acetal umgesetzt. Letzteres kondensiert sich leicht mit Isophtalaldehyd, Terephtalaldehyd und Nitro-terephtalaldehyd zu den Verbindungen I, II und III.

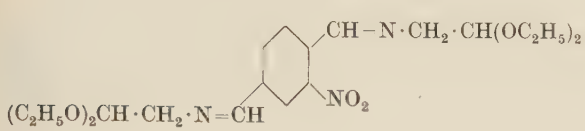
[1]) *W. Löw*, A. **231**, 364 (1885); *P. Ruggli* und *E. Preiswerk*, Helv. **22**, 484 (1939).
[2]) M. **14**, 117 (1893); **15**, 300 (1894) sowie Frdl. **4**, 1148 (1894); D. R. P. 80 044.



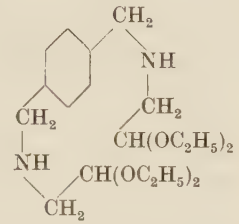
I



II



III



IV

Der direkte Ringschluss dieser Körper mit heisser konz. Schwefelsäure misslingt allerdings wegen der leichten Aufspaltung der CH=N-Doppelbindung. Wir haben daher am Beispiel der Terephtalalverbindung (II) diese empfindliche Stelle durch Hydrierung geschützt[1]) und den Ringschluss des p-Xylyl-di-(amino-acetals) (IV) mit 33-proz. Oleum ausgeführt. Unter Abspaltung von 4 Molekeln Alkohol und gleichzeitiger Dehydrierung[2]) entsteht das 2,7-Phenanthrolin (V), das in farblosen Nadeln vom Smp. 225° krystallisiert und ein krystallisiertes Chromat, Chloroplatinat und Pikrat bildet. Das Di-jodmethylat diente zur Analyse. Die Substanz soll noch weiter untersucht werden.

V

Experimenteller Teil.

Isophtalal-bis-aminoacetal (I).

1 g Isophtalaldehyd (1 Mol) und 2,5 g Aminoacetal[3]) (2,5 Mol) werden unter Rühren vermischt, wobei Selbsterwärmung auf 36° und Trübung eintritt. Man erwärmt noch 10 Minuten auf 60°, wobei sich das hellgelbe ölige Kondensationsprodukt vom Wasser abtrennt. Nach Schütteln mit wenig Wasser wird das Öl in Äther aufgenommen und dieser nach Trocknen über Magnesiumsulfat abdestilliert. Da das

[1]) Entsprechend einer von *E. Fischer* angegebenen Verbesserung; vgl. B. **26**, 467, 764 (1893).

[2]) Auch in dem einfacheren Beispiel von *E. Fischer* trat mit Oleum Dehydrierung ein, während mit konz. Schwefelsäure anscheinend ein hydriertes Isochinolin erhalten wurde; B. **26**, 764 (1893).

[3]) Über die Umsetzung von Benzaldehyd mit Aminoacetal vgl. *C. Pomeranz*, M. **14**, 117 (1893); **15**, 300 (1894); *E. Fischer*, B. **26**, 467 (1893).

hellgelbe Öl nicht krystallisiert, wird es im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 165° und 13 mm Druck übergeht.

5,230 mg Subst. gaben 12,510 mg CO_2 und 4,060 mg H_2O
2,900 mg Subst. gaben 0,196 cm³ N_2 (17,5° 747 mm)
$C_{20}H_{32}O_4N_2$ Ber. C 65,93 H 8,79 N 7,69%
Gef. „ 65,24 „ 8,69 „ 7,80%

Terephtalal-bis-aminoacetal (II).

3 g Terephtalaldehyd (1 Mol) und 7,5 g Aminoacetal (2,5 Mol) werden vermischt und nach kurzem Stehen noch 10 Minuten auf 70° erwärmt. Beim Abkühlen und Reiben erstarrt die Masse zu einem festen Krystallbrei, der zur Entfernung von Aminoacetal zweimal mit Wasser verrieben, abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 7,3 g oder 90% der Theorie. Aus Hexan erhält man bei teilweisem Verdunsten farblose, bei 61° schmelzende Krystalle von Terephtalal-bis-aminoacetal. Sie zeigen einen grasartigen Geruch und sind in allen organischen Medien gut löslich. Durch kalte verdünnte Salzsäure wird die Substanz hydrolytisch gespalten.

4,985 mg Subst. gaben 12,010 mg CO_2 und 3,920 mg H_2O
5,897 mg Subst. gaben 0,388 cm³ N_2 (21,5°, 724 mm)
$C_{20}H_{32}O_4N_2$ Ber. C 65,93 H 8,79 N 7,69%
Gef. „ 65,71 „ 8,79 „ 7,26%

Versuche zum Isochinolin- bzw. Phenanthrolin-Ringschluss[1]) mit konz. Schwefelsäure führten zur Hydrolyse.

Nitro-terephtalal-bis-aminoacetal (III).

1 g Nitro-terephtalaldehyd[2]) (1 Mol) und 2,5 g Aminoacetal (3,33 Mol) werden gemischt und nach kurzem Stehen 10 Minuten auf 60° erwärmt. Zur Entfernung des Aminoacetal-Überschusses versetzt man mit 10 cm³ Wasser und schüttelt dreimal mit je 10 cm³ Äther aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren hinterlässt der Äther ein dunkelorange gefärbtes Öl, das nach zehntägigem Stehen im Eisschrank zu einem harten Krystallkuchen erstarrt, der nach Abpressen auf Ton 1,25 g rohes Kondensationsprodukt liefert. Durch Umkrystallisieren aus Pentan erhält man hellgelbe Krystalle vom Smp. 37°, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind.

4,991 mg Subst. gaben 10,770 mg CO_2 und 3,360 mg H_2O
3,278 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N_2 (22°, 747 mm)
$C_{20}H_{31}O_6N_3$ Ber. C 58,68 H 7,58 N 10,27%
Gef. „ 58,85 „ 7,53 „ 10,20%

p-Xylylen-bis-aminoacetal (IV).

3 g Terephtalal-bis-aminoacetal (II) wurden in einer Hydrierflasche mit 75 cm³ Alkohol, 75 cm³ Essigester, 12 cm³ Wasser und

[1]) Vgl. *C. Pomeranz*, loc. cit. sowie D.R.P. 80 044, Frdl. **4**, 1148.
[2]) *W. Löw*, A. **231**, 364 (1885); *P. Ruggli* und *E. Preiswerk*, Helv. **22**, 484 (1939).

2 Spatelspitzen *Raney*-Nickel im Wasserstoffstrom geschüttelt. Nach 3 Stunden kam die Hydrierung zum Stillstand; es waren 375 cm^3 Wasserstoff aufgenommen worden (ber. 369 cm^3 für 4 H-Atome). Nach Entfernung des Katalysators wurde bis auf 15 cm^3 abdestilliert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der honigartige Ätherrückstand wurde zur Entfernung von Spuren Ausgangsmaterial[1]) in wenig 10-proz. Salzsäure gelöst und erneut mit Äther ausgeschüttelt. Die saure wässrige Lösung wird nach Zusatz von Soda wieder mit Äther geschüttelt und dieser nach Trocknen über Magnesiumsulfat abdestilliert. Das leicht lösliche honigähnliche Produkt krystallisierte nicht.

2,7-Phenanthrolin (V).

Das Hydrierungsprodukt aus 3 g Terephtalal-bis-aminoacetal wird mit dem gleichen Volum Äther verdünnt und vorsichtig unter Kühlung mit wenig konz. Salzsäure versetzt. Der gelbbraune Brei des Chlorhydrats wird im Vakuum über Natronkalk von überschüssiger Salzsäure befreit und bildet ein orangegelbes wasserlösliches Pulver; Ausbeute 1,9 g.

10 cm^3 rauchende Schwefelsäure (33 % SO_3) werden in einem kleinen Kolben auf -10^0 vorgekühlt und allmählich mit 1,9 g des genannten Chlorhydrates unter Rühren mit dem Thermometer versetzt. Unter Selbsterwärmung entwickelt sich Chlorwasserstoffgas, doch darf die Innentemperatur nicht über $+20^0$ steigen. Man lässt die dunkel braunrote Masse, welche allmählich Schwefeldioxyd entwickelt, lose verschlossen mindestens 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und giesst dann unter Rühren auf Eis, wobei die Temperatur nicht über $+5^0$ steigen soll. Die dunkelbraune Lösung wird unter Rühren und Eiskühlung (Temperatur nicht über $+25^0$) vorsichtig mit konz. Natronlauge neutralisiert und dann durch Zusatz von festem Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht, wobei sich reichlich Natriumsulfat abscheidet. Die ganze Masse wird im Extraktionsapparat 2 Stunden lang ausgeäthert, wobei helles Licht zu vermeiden ist. Dann extrahiert man weitere 10 Stunden mit frischem Äther und schüttelt den Rückstand schliesslich noch zweimal mit Chloroform aus. Die getrockneten Lösungsmittel, welche starke blauviolette Fluoreszenz zeigen, werden auf ein kleines Volum abdestilliert und der Rest verdunstet. Hierbei erhält man farblose Nadeln vom Smp. 225^0 oder ein hellgelbes Öl, das nach einigen Tagen krystallisiert. Die Ausbeute beträgt nur etwa 0,05 g. Die Base krystallisiert aus Ligroin in farblosen Spiessen, die einen dumpfen Geruch zeigen und sich am Licht und an der Luft verfärben[2]). Sie lösen sich in den meisten

[1]) Unverändertes Terephtalal-bis-aminoacetal wird dabei hydrolysiert und der entstehende Terephtalaldehyd durch das saure Ausäthern entfernt.

[2]) Auch p-Phenanthrolin färbt sich am Licht gelb bis rötlich; *Zd. H. Skraup* und *G. Vortmann*, M. **4**, 572 (1883).

Mitteln mit blauvioletter Fluoreszenz; auch in warmem Wasser ist die Substanz mässig löslich, scheidet aber beim Kühlen nur ein Öl ab. Die wässrige Lösung entfärbt verdünnte Kaliumpermanganatlösung, wie dies auch bei den andern Phenanthrolinen der Fall ist. Die Base löst sich gut in verdünnter Salzsäure und scheidet auf Zusatz von wenig konz. Salzsäure allmählich das schwach gelbgefärbte Chlorhydrat ab.

Die verdünnte salzsaure Lösung ergibt mit Kaliumdichromatlösung einen gelborangen mikrokrystallinen Niederschlag des entsprechenden Chromats. Mit Platinchlorwasserstoffsäure entsteht eine gelbe krystalline Fällung des Chloroplatinats, die in Wasser nicht, in kochender konz. Salzsäure aber gut löslich ist. Wird eine verdünnte alkoholische Lösung des 2,7-Phenanthrolins mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäure versetzt, so fällt das gelbe, bei 235° schmelzende und in Alkohol lösliche Pikrat aus.

Löst man 0,05 g Base in 15 cm³ Alkohol und versetzt mit Methyljodid, so scheidet sich nach mehrstündigem Erwärmen auf 35—40° allmählich das Di-jodmethylat in prächtigen dunkelbraunroten kleinen Spiessen ab. Es zersetzt sich bei 258° und ist in Wasser schwer, in Alkohol sehr schwer löslich. Es diente zur Analyse[1]).

4,890 mg Subst. gaben 6,175 mg CO_2 und 1,370 mg H_2O
2,749 mg Subst. gaben 0,135 cm³ N_2 (21,5°, 767 mm)

$C_{14}H_{16}ON_2J_2$ bzw. $C_{12}H_8N_2$, $2\,CH_3J$, H_2O	Ber. C 34,85	H 3,31	N 5,80%
	Gef. „ 34,44	„ 3,13	„ 5,74%

[1]) Auch das Mono-jodmethylat des m- und p-Phenanthrolins sowie das Di-jodmethylat des p-Phenanthrolins krystallisieren mit einer Molekel Krystallwasser. *Zd. H. Skraup* und *G. Vortmann*, M. **3**, 579 (1882); **4**, 575 (1883); *A. Kaufmann* und *R. Radosevic*, B. **42**, 2615 (1909). Auch die freien Basen o-, m- und p-Phenanthrolin krystallisieren mit Wasser.

Curriculum vitae.

Ich, *Otto Schetty*, von Basel, wurde am 6. Januar 1911 als Sohn des Rudolf Schetty sel., Färbereidirektor in Basel, und seiner Gattin Emma geb. Wybert sel. geboren.

Nach Absolvierung der Primarschule, der untern und obern Realschule, erhielt ich im Frühjahr 1929 das Reifezeugnis. Zum Studium der Chemie immatrikulierte ich mich an der Universität Basel im Sommersemester 1930.

Vorerst arbeitete ich in der anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, bei welchem ich im Sommersemester 1933 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie ablegte. Hierauf widmete ich mich in der organischen Abteilung der Chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe den präparativen und analytischen Methoden der organischen Chemie, um im Wintersemester 1935/36 das Vorexamen in organischer Chemie zu bestehen.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli begann ich hierauf die vorliegende Arbeit, welche ich im Wintersemester 1938/39 zum Abschluss brachte.

Die Teilexamina in Experimentalphysik (21. November 1933), Physikalischer Chemie (12. November 1934) und Botanik (13. November 1936) bestand ich bei den Herren Professoren Dr. A. Hagenbach, Dr. A. L. Bernoulli und Dr. G. Senn.

Im Verlaufe meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Bernoulli, Bürki, Erlenmeyer, Fichter, Hagenbach, Ruggli, Rupe, Salin, Senn, Veillon, Zehnder und Zickendraht.

Es sei mir gestattet, allen diesen Herren für ihre Bemühungen bestens zu danken.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, spreche ich für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen für meine Dissertationsarbeit und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.